

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Patent application publication (JP-B) No: 08-012475  
(24) (44) Date of publication of application: 07.02.1996

---

(51) Int.CI. G03G 9/08  
G03G 9/08

---

(21) Application number : 63-049496 (71) Applicant : CANON INC  
(22) Date of filing : 04.03.1988 (72) Inventor : KOBAYASHI HIROYUKI  
KAMITAKI TAKAAKI

---

## (54) COLOR TONER AND METHOD FOR FIXING SAME

### (57) Abstract:

**PURPOSE:** To enhance durability by using specified polyester resin contg. an etherified diphenol component, dicarboxylic acid and polycarboxylic acid other than dicarboxylic acid as binding resin.

**CONSTITUTION:** Polyester resin contg. at least 40W60mol.% etherified diphenol component basing on the total amt. of all the constituent monomers, 10W40mol.% dicarboxylic acid substd. by 6W16C hydrocarbon group or deriv. thereof and 1W20mol.% polycarboxylic acid other than dicarboxylic acid and/or polyol or deriv. thereof is used as binder resin. The polyester resin has 105W2 × 106P apparent melt viscosity at 100° C, 2 × 104W4 × 105P at 110° C and 55W70° C peak heat absorption temp. in DSC and ensures satisfactory fixability, color mixability, triboelectric chargeability, high glossiness for enhancing the quality of an image and superior durability.

---

### LEGAL STATUS

- [Date of request for examination]
- [Date of sending the examiner's decision of rejection]
- [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
- [Date of final disposal for application]
- [Patent number]
- [Date of registration]
- [Number of appeal against examiner's decision of rejection]
- [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
- [Date of extinction of right]

特公平8-12475

(24) (44)公告日 平成8年(1996)2月7日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup> G 0 3 G 9/087 9/09 15/20	識別記号 103	序内整理番号 F I	技術表示箇所 G 0 3 G 9/08 3 3 1 3 6 1
請求項の数 3 (全 10 頁)			

(21)出願番号 特願昭63-49496	(71)出願人 99999999 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22)出願日 昭和63年(1988)3月4日	(72)発明者 小林 廣行 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
(65)公開番号 特開平1-224776	(72)発明者 上滝 隆晃 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
(43)公開日 平成1年(1989)9月7日	(74)代理人 弁理士 豊田 善雄
	審査官 普野 芳男

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 カラートナー及びその定着方法

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】エーテル化ジフェノール成分を全モノマー量の40~60mol%と、C<sub>6</sub>~C<sub>16</sub>の炭化水素基で置換された2価のカルボン酸またはその誘導体成分を全モノマー量の10~40mol%と、3価以上のポリカルボン酸または／及びポリオール類、またはそれらの誘導体成分を全モノマー量の1~20mol%とを少なくとも含有し、100℃、110℃の見掛けの溶融粘度がそれぞれ10<sup>5</sup>~2×10<sup>6</sup>ポイズ、2×10<sup>4</sup>~4×10<sup>5</sup>ポイズであり、DSCにおける吸熱ピーク温度が55~70℃であるポリエステル樹脂が結着樹脂である事を特徴とするカラートナー。

【請求項2】原子番号12~14,24~30の金属を含む有機金属錯体を結着樹脂に対し0.2~10重量部含有した請求項の1記載のカラートナー。

【請求項3】原稿を色分解露光して得られた静電潜像を

2

原色トナーにより現像し、各トナー像を転写紙上に重ね合せ転写した後加熱ローラーにより定着させるカラー複写において、エーテル化ジフェノール成分を全モノマー量の40~60mol%と、C<sub>6</sub>~C<sub>16</sub>の炭化水素基で置換された2価のカルボン酸またはその誘導体成分を全モノマー量の10~40mol%と、3価以上のポリカルボン酸または／及びポリオール類、またはそれらの誘導体成分を全モノマー量の1~20mol%とを少なくとも含有し、その100℃、110℃の見掛けの溶融粘度がそれぞれ10<sup>5</sup>~2×10<sup>6</sup>ポイズ、2×10<sup>4</sup>~4×10<sup>5</sup>ポイズであり、DSCにおける吸熱ピーク温度が55~70℃であるポリエステル樹脂を結着樹脂としたカラートナーを用い、芯金上にゴム状弾性体層を有しかつ表層にオフセット防止層を有した定着ローラーと、芯金上にゴム状弾性体層を有した加圧ローラーとからなる熱ローラー定着装置を用いた事を特徴とするカラ

## ラートナーの定着方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【産業上の利用分野】

本発明は、電子写真用トナーに関し、とりわけ定着ローラーの耐久性を著しく高めたカラートナーに関する。

## 【従来の技術】

従来、電子写真法としては米国特許第2297691号明細書、特公昭42-23910号公報及び特公昭43-24748号公報に記載されている如く多数の方法が知られているが、一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に電気的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーを用いて現像し、必要に応じて紙等の転写材にトナー画像を転写した後、加熱あるいは圧力などにより定着し複写物を得るものである。

また、電気的潜像をトナーを用いて可視化する現像方法も種々知られている。

例えば米国特許2874063号明細書に記載されている磁気ブラシ法、同2618552号明細書に記載されているカスクード現像法及び特開昭62-63970号記載のジャンピングーブラシ現像法、液体現像法等多数の現像法が知られている。これらの現像法などに用いられるトナーとしては、従来、天然或いは合成樹脂中に染料、顔料を分散させた微粉末が使用されている。さらに、第3物質を種々の目的で添加した現像微粉末を使用することも知られている。

近年、白一黒複写機からフルカラー複写機への展開が急速になされつつあり、2色カラー複写機やデジタル化したフルカラー複写機の発売も市場では行なわれはじめている。

フルカラー電子写真法によるカラー画像形成は一般に3原色であるイエロー、マゼンタ、シアンの3色のカラートナー又はそれに黒色を加えた4色を用いて全ての色の再現を行うものである。

その一般的な方法は、まず原稿からの光をトナーの色と補色の関係にある色分解光透過フィルターを通して光導電層上に静電潜像を形成する。次いで現像、転写工程を経てトナーは支持体に保持される。次いで前述の工程を順次複数回行い、レジストレーションを合せつつ、同一支持体上にトナーは重ね合せられ、ただ一回のみの定着によって最終のフルカラー画像が得られる。

この様な、複数回の現像を行い、定着工程として同一支持体上に色の異なる数種のトナー像の重ね合せを必要とするカラー電子写真法では、カラートナーが持つべき定着特性はきわめて重要な要素である。

すなわち、定着したカラートナーは、トナー粒子による乱反射を出来る限り抑え、適度の光沢性やつやが必要である。

また、トナー層の下層にある異なる色調のトナー層を妨げない透明性を有し、色再現性の広いカラートナーでなければならない。

これらを満足しうるカラートナーとして、本出願人等は特開昭50-62442号公報、特開昭51-144625号公報、特開昭59-57256号公報で新規なカラー用接着樹脂と着色剤の組合せを開示してきた。

これら記載のカラートナーは、かなりのシャープメント性を有しており、硬度が20~50°の弾性を保持した常温または低温加硫されたシリコンオイル塗布が可能なシリコンゴムローラーとの組合せにおいて、定着時完全溶融に近い状態までトナー形状が変化し、好ましい光沢性及び色再現性が得られる。

これらの効果は、第4回ノンインパクトプリンティング技術シンポジウム論文集P129~(1987)に述べられるごとく、トナーの定着特性として、接着樹脂の粘弹性特性における弾性項よりも粘性項を重視することを意味している。

すなわち、加熱時、トナーはより粘性体として挙動し熱溶融性が増し、光沢性も得られることになる。

しかし、このような粘性項重視の接着樹脂設計は、必然的に熱溶融時の分子間凝集力を低下せしめることになり定着装置通過時、熱ローラーへのトナーの付着性も増すことになる。これらは高温オフセット現象を惹起するものである。

特にシリコンゴムローラーを定着ローラーとして用いる場合、離型用オイル塗布如何によらず繰り返し使用による本質的なシリコンゴム表面の離型性の低下ゆえに高温オフセットが発生しやすくなる。シリコンゴムローラーにおいて使用開始初期は、ローラー表面の平滑性や清浄性のゆえ、ある程度の離型性は維持される。しかし、カラー画像の様に画像面積が大きく、支持体上のトナー保持量も、白・黒複写画像にくらべて格段に多いカラー複写を、複写し続けると、徐々にローラーの離型性は低下する。この離型性の悪化のスピードは、白・黒複写の数倍に達する。

またトナー自身も前述のように弾性をほとんど有していないため、耐オフセット効果には無力である。これらより、わずか数千~数万枚後にローラー表面にトナーの被膜や粒状の付着物が形成されることや、熱ローラー通過時画像面のトナー上層部がはぎ取られる、いわゆる高温オフセットが発生する。

上記の問題点を解決或いは軽減すべく種々の方策が定着器及びトナーで試みられているが未だ充分な解決はされているとはいえない。

定着器としては、表面剥離性の優れた材料を用いる。或いはオイルをローラーに塗布する等の工夫がなされ、現在商品化されている複写機の熱ローラー定着器は何らかの形でオイル塗布を行なっているのが殆んどである。ところが離型性を増すための多量のオイル塗布は、シートのオイル汚れ、コスト増等の好ましくない問題を引き起こしている。

またトナーとしては、剥離性を増すために加熱時に充

分溶融するような低分子量のポリエチレン、ワックスを添加する方法も行なわれているが、オフセット防止には効果がある反面多量の含有はカラートナーのOHP画像の透明性を損うこと、帯電特性が不安定になる、耐久性が低下する等の悪影響も認められ、充分なものとはいひ難い。

また、特にカラー複写特有の問題として、最低3色のカラートナー、好ましくは4色のカラーバランスが調和して取れていなければならぬ、一色だけの定着特性や色再現性を論じても意味がない。

原理的には色の3原色であるイエロー、マゼンタ、シアンの3色が有れば、原色混合法によってほとんど全ての色を再現することが可能のはずであり、それゆえ現在市場のフルカラー複写機は3原色のカラートナーを重ね合せて用いる構成となっている。これにより理想的にはあらゆる色をあらゆる濃度範囲で実現できるはずであるが、現実的にはトナーの分光反射特性、トナーの重ね合せ定着時の混合性、彩度の低下などいまだに改善すべき点を有している。

3色の重ね合せで黒色を得る場合は前述のように、単色カラーよりもさらに3倍のトナー層が転写紙上に形成されることになり、さらに耐オフセット性に対し困難を要する。

#### [発明が解決しようとする課題]

本発明の目的は、フルカラー複写において、

- ① 良好的な定着性及び混色性を示し、
- ② 十分な摩擦帶電性を有し、
- ③ 画像品質を著しく高める光沢性が高く、
- ④ 繰り返し複写してもキャリアスペントしにくく耐久性に優れている

カラートナーを提供する事であり、別の目的は

- ⑤ 高温オフセットが十分に防止され、定着可能温度域が広く、
- ⑥ 繰り返しの定着通紙によっても耐オフセット性が維持される

定着方法を提供する事である。

#### [課題を解決するための手段及び作用]

本発明者等は、上記目的を達成するため鋭意研究の結果、本発明を完成した。すなわち、本発明のカラートナーは、エーテル化ジフェノール成分を全モノマー量の40～60mol%と、C<sub>6</sub>～C<sub>16</sub>の炭化水素基で置換された2価のカルボン酸またはその誘導体成分を全モノマー量の10～40mol%と、3価以上のポリカルボン酸または／及びポリオール類、またはそれらの誘導体成分を全モノマー量の1～20mol%とを少なくとも含有し、100℃、110℃の見掛けの溶融粘度がそれぞれ10<sup>5</sup>～2×10<sup>6</sup>ポイズ、2×10<sup>4</sup>～4×10<sup>5</sup>ポイズであり、DSCにおける吸熱ピーク温度が55～70℃であるポリエステル樹脂を結着樹脂としたカラートナーを用い、芯金上にゴム状弹性体層を有しかつ表層にオフセット防止層を有した定着ローラーと、芯金上にゴム状弹性体層を有した加圧ローラーとからなる熱ローラー定着装置を用いた事を特徴とするカラートナーの定着方法である。

一により現像し、各トナー像を転写紙上に重ね合せ転写した後加熱ローラーにより定着させるカラー複写において、エーテル化ジフェノール成分を全モノマー量の40～60mol%と、C<sub>6</sub>～C<sub>16</sub>の炭化水素基で置換された2価のカルボン酸またはその誘導体成分を全モノマー量の10～40mol%と、3価以上のポリカルボン酸または／及びポリオール類、またはそれらの誘導体成分を全モノマー量の1～20mol%とを少なくとも含有し、その100℃、110℃の見掛けの溶融粘度がそれぞれ10<sup>5</sup>～2×10<sup>6</sup>ポイズ、2×10<sup>4</sup>～4×10<sup>5</sup>ポイズであり、DSCにおける吸熱ピーク温度が55～70℃であるポリエステル樹脂を結着樹脂としたカラートナーを用い、芯金上にゴム状弹性体層を有しかつ表層にオフセット防止層を有した定着ローラーと、芯金上にゴム状弹性体層を有した加圧ローラーとからなる熱ローラー定着装置を用いた事を特徴とするカラートナーの定着方法である。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の、ポリエステル樹脂を用いたカラートナーは、高温オフセットを考慮して溶融粘度がかなり高く、シリコンゴムローラーを有した定着器との組合せにおいてカラートナーとして十分な混色性や光沢を得るには少なくとも210℃以上の温度が必要である。この温度ではシリコンゴムローラーの場合耐熱限界を超えていために繰り返し複写による耐久性が低い。

本発明者等は本発明の、耐オフセット性に優れたカラートナーと組合わせるローラーとして、従来のシャープメル性を有した結着樹脂とシリコンゴムローラーの組合せにより得られるカラー複写画像と同等以上の混色性と、鮮明さが得られる定着用熱ローラーの材質を見い出し、本発明を完成了。

本発明の定着方法で用いる定着ローラーは、転写材上の重ね合わせたカラートナー層に十分に熱が伝達しうる程の圧力を加えても、変形せず、かつカラートナー層をローラー表面が包み込む程の弹性を有している。しかも繰り返しカラー複写を行なっても、ローラー表面性の離型性が維持される。

本発明の定着方法で用いる定着装置は、芯金上にゴム状弹性体層を有しかつ表層にオフセット防止層を有した定着ローラーと、芯金上にゴム状弹性体層を有した加圧ローラーとからなる熱ローラー定着装置である。

本発明の加圧ローラー及び定着ローラーに用いるゴム状弹性体としては、例えばシリコンゴム、ポリブタジエンゴム、ポリクロロブレンゴム、フッ素ゴム、アクリルゴム、ポリイソブレンゴム、ウレタンゴム、ブタジエンスチレンゴムなどが上げられる。特に定着ローラー用ゴム状弹性体としては加硫したシリコンゴムであるHTVシリコンゴム（高温加硫）、LTVシリコンゴム（低温加硫）、RTVシリコンゴム（室温加硫）が好ましく、その厚みは0.2～5.0mm、好ましくは0.3～4.0mmである。5.0mm以上であると芯金からの電熱性が悪くなり、トナーを有

した転写紙が熱ローラーを通過後、定着ローラーが所定の温度への復帰が遅延する傾向が増す。また、0.2mm以下であると、定着ローラーの弾性が減少しカラートナーを包み込む効果が激減し、本発明のトナーを用いての色再現性や光沢がとぼしくなり、カラー複写画像としては不可となる。

一方、加圧ローラーに用いられるゴム状弾性体としては、シリコンゴム、フッ素ゴムが好ましく、さらにより離型性を保つ目的で該表面にフッ素樹脂やフッ素ラテックスの薄膜を有しても良い。

その加圧ローラーの厚みは0.2~9.5mm好ましくは0.5~8.0mmである。

定着ローラーにおける、ゴム状弾性体の表層のオフセット防止層としては例えばフッ素樹脂、スチレン樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、スチレンーアクリル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂が有り、表面エネルギーを低減せしめ、離型性を考慮するとフッ素樹脂、シリコン樹脂が好ましく、さらに定着ローラーへのシリコンオイルの塗布を考えると、シリコン樹脂が特に好ましい。

またその樹脂の厚みは定着ローラーの耐久性を決定する重要な因子であり、10.0~100.0μm好ましくは15.0~100.0μmである。

10.0μm以下の厚みでは樹脂表面のケズレ、ハガレがわずか数千枚の複写で発生し、耐久性はまったくない。

また100μm以上の厚みは、該樹脂の下層にあるゴム状弾性体の効果を損ないカラ定着性が悪くなり好ましいものではない。

本発明に用いられるポリエステル樹脂のエーテル化ジフェノール成分として使用可能なものは、ポリオキシチレン(6)-2・2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリヒドロキシブチレン(2)-2・2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(3)-2・2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(3)-ビス(4-ヒドロキシフェニル)チオエーテル、ポリオキシエチレン(2)-2・6-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル,2'・3'・6'・トリクロロ4'・ヒドロキシフェニルメタン、ポリオキシプロピレン(3)-2-ブロモ-4-ヒドロキシフェニル,4-ヒドロキシフェニルエーテル、ポリオキシエチレン(2.5)-p-p-ビスフェノール、ポリオキシブチレン(4)ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトン、ポリオキシスチレン(7)-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ポリオキシベンチレン(3)-2・2-ビス(2・6-ジアイオド-4-ヒドロキシフェニル)プロパンおよびポリオキシプロピレン(2・2)2・2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンである。

本発明において好ましいエーテル化ジフェノール群はエーテル化ビスフェノールである。好ましい群のエー

テル化ビスフェノールはエトキシ化またはプロポキシ化されたものであり、ビスフェノール1モル当り2ないし3モルのオキシエチレンまたはオキシプロピレンを有し、Rとしてプロピレンまたはスルホン基をもつものである。この群の例はポリオキシエチレン(2・5)-ビス(2・6-ジブロモ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ポリオキシプロピレン(3)-2・2-ビス(2・5-ジフルオロー-4-ヒドロキシフェニル)プロパンおよびポリオキシエチレン(1・5)-ポリオキシプロピレン(1.0)-ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホンである。

上式によって特徴づけられる群に入るエーテル化ビスフェノールの他の好ましい群は、ポリオキシプロピレン2・2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンおよびポリオキシエチレンまたはポリオキシプロピレン2・2-ビス(4-ヒドロキシ,2・6-ジクロロフェニル)プロパン(ビスフェノール1モル当りオキシアルキレン単位数が2.1ないし2.5である)である。

エーテル化ジフェノールの含有量は、全モノマー量の20~40mol%、好ましくは45~55mol%である。40mol%以下であると相対的に全モノマー中の酸量が増し、耐湿特性に影響を及ぼす。また60mol%以上であると、キャリアとの摩擦帶電性に悪影響が生ずる。

また、C<sub>6</sub>~C<sub>16</sub>の炭化水素基、特にアルキル基、または/及びアルケニル基で置換した2価のカルボン酸としては、n-ブチルコハク酸、n-オクチルコハク酸、イソ-オクチルコハク酸、イソードデシルコハク酸、n-ドデセニルコハク酸、等が上げられる。その含有量は全モノマー量の10~40mol%，好ましは12~35mol%である。

30 3価以上のポリカルボン酸としては、そのエステルも含め1・2・4ベンゼントリカルボン酸、1・2・5ベンゼントリカルボン酸、1・2・4シクロヘキサントリカルボン酸、2・5・7ナフタレントリカルボン酸、1・2・4-ナフタレントリカルボン酸、1・2・4ブタントリカルボン酸、1・2・5ヘキサントリカルボン酸、1・3-ジカルボキシル-2-メイレンカルボキシルプロパン、1・3-ジカルボキシル-2-メチル-2-メチレンカルボキシルプロパン、テトラ(メチレンカルボキシル)メタン、1・2・7・8オクタンテトラカルボン酸等が使用可能である。

特に好ましい3価以上のカルボン酸としては、トリメリット酸、ピロメリット酸が挙げられる。含有量は全モノマー量の1~20mol%，好ましくは3~15mol%，より好ましくは4~12mol%である。また3価以上のポリオール類としては、例えばソルビトール、1・2・3・6-ヘキサンテトール、1・4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、ショ糖、1・2・4-メシタトリオール、グリセリン、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1・2・4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリ

メチロールプロパン,1・3・5-トリヒドロキシメチルベンゼン等が使用できる。非線状成分であるポリカルボン酸類やポリオール類はポリエステル中に1~20mol%含まれることが好ましく、ポリオール類単独では10mol%以下含まれることが好ましい。ポリカルボン酸やポリオール類が20mol%以上あるいはポリオール類が単独で10mol%以上では耐湿性が悪化し帶電特性が不安定となる。逆に、ポリカルボン酸、ポリオールの合計が1mol%未満では、耐オフセット性が悪化する傾向になる。

その他、本発明において、含有しうる酸モノマーとしては2価のカルボン酸が挙げられ、例えばフマル酸、マレイン酸、マロン酸、グレタル酸、シクロヘキサンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸など、及びそれらの無水物、低級アキルエステル等がある。

本発明において、効果をより一層發揮しうるエーテル化ビスフェノーとカルボン酸の組合せは、エーテル化ビスフェノールとしては、ポリオキシプロピレン(2・2)-2・2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2・2)-2・2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンの単独または混合物であり、2価のカルボン酸としては、テレフタル酸、フマル酸、C<sub>6</sub>~C<sub>16</sub>の炭化水素基で置換したカルボン酸としては、n-ドデセニルコハク酸、n-オクチルコハク酸、3価以上のカルボン酸としては、トリメリット酸ビロメリット酸などが好ましい。

その得られたポリエステルバインダーのガラス転移温度は、55~70°C重量平均分子量は9000~100000であることが好ましい。また、その酸価は2.0~95、好ましくは2~50であることが肝要である。酸価2以下であると摩擦帶電に寄与する官能基数が減少し、帶電不十分となりやすい。また50以上であると、ポリエステルバインダーの水との親和性が増加し、耐湿性が悪くなる。

また、本発明者等は、エーテル化ジフェノールを用いたポリエステル系結着樹脂への着色剤の分散改良検討を種々行なったところ、少量の添加で充分な効果を持ち、他の諸特性への悪影響のない新規分散改良剤を見い出した。一般にスチレンーアクリル系樹脂に比べてポリエステル系への着色剤の分散は難しく、特に、本発明のごとく、網目構造を有したポリエステル樹脂はさらに難しい。

すなわち、本発明のポリエステル結着樹脂との組合せで、カラートナーとしてのきわめて重要な性能である、着色剤の分散性向上による色調の鮮明さ、十分な画像濃度の保持、広い色再現性を獲得しうる新規材料としては、原子番号が12~14、または24~30の金属を含有し

た、有機金属錯体が挙げられる。

有効な上記金属塩の有機錯体としては例えば、イソプロポキシド金属錯体、アセチルアセトン金属錯体、サリチル酸金属錯体があり、その具体的例示としては、アルミニウムイソプロポキシド、マグネシウムアセチルアセトナート、鉄(II)アセチルアセトナート、サリチル酸亜鉛、アセチルサリチル酸、亜鉛、3,5ジーターシャリーブチルサリチル酸アルミニウムなどがある。とりわけ、本発明に適している例としては、3,5ジーターシャリーブチルサリチル酸アルミニウム、3,5ジーターシャリーブチルサリチル酸亜鉛、3,5ジーターシャリーブチルサリチル酸クロムが挙げられる。

その添加量は、結着樹脂に対し0.2~10重量部、好ましくは、0.5~7重量部である。結着樹脂に対して、0.2重量部未満であると、分散改良効果はほとんどなく、又10重量部をこえると添加は実質的効果を向上せしめない。

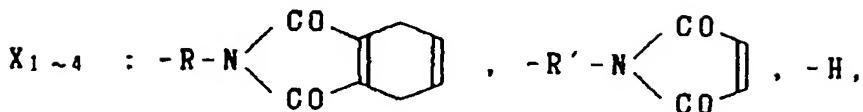
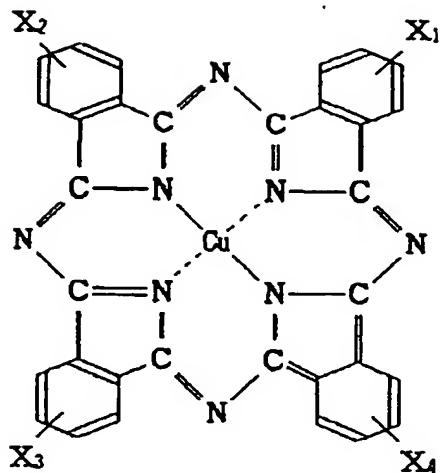
本発明の目的に適合する着色剤としては下記の顔料または染料が挙げられる。尚、本発明において耐光性の悪いC.I. Disperse Y164、C.I. Solvent Y77及びC.I. Solvent Y93の如き着色剤は、推奨できないものである。

染料としては、例えばC.I.ダイレクトレッド1、C.I.ダイレクトレッド4、C.I.アシッドレッド1、C.I.ベーシックレッド1、C.I.モーダントレッド30、C.I.ダイレクトブルー1、C.I.ダイレクトブルー2、C.I.アシッドブルー9、C.I.アシッドブルー15、C.I.ベーシックブルー3、C.I.ベーシックブルー5、C.I.モーダントブルー7等がある。

顔料としては、ナフトールイエロー-S、ハンザイエローG、パーマネントイエロー-NCG、パーマネントオレンジGTR、ピラゾロンオレンジ、ベンジンオレンジG、パーマネントレッド4R、ウォッチングレッドカルシウム塩、ブリリアントカーミン3B、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、フタロシアニンブルー、ファーストスカイブルー、インダンスレンブルー-BC等がある。

好ましくは顔料としてはジスアゾイエロー、不溶性アゾ、銅フタロシアニン、染料としては塩基性染料、油溶性染料が適している。

特に好ましくはC.I.ピグメントイエロー-17、C.I.ピグメントイエロー-15、C.I.ピグメントイエロー-13、C.I.ピグメントイエロー-14、C.I.ピグメントイエロー-12、C.I.ピグメントレッド5、C.I.ピグメントレッド3、C.I.ピグメントレッド2、C.I.ピグメントレッド6、C.I.ピグメントレッド7、C.I.ピグメントブルー-15、C.I.ピグメントブルー-16または下記で示される構造式(1)を有する、フタロシアニン骨格に置換基を2~3個置換した銅フタロシアニン顔料などである。



R, R' : 炭素数1~5のアルキレン基  
但し、X<sub>1</sub>~X<sub>4</sub>のすべてが-Hの場合を除く。

構造式(1)

染料としては、C.I.ソルベントレッド49,C.I.ソルベントレッド52,C.I.ソルベントレッド109,C.I.ベイシックレッド12,C.I.ベイシックレッド1,C.I.ベイシックレッド3bなどである。

その含有量としては、OHPフィルムの透過性に対し敏感に反映するイエロートナーについては、結着樹脂100重量部に対して12重量部以下であり、好ましくは0.5~7重量部が望ましい。

12重量部以上あると、イエローの混合色であるグリーン、レッド、また、画像としては人間の肌色の再現性に劣る。

その他のマゼンダ、シアンのカラートナーについては、結着樹脂100重量部に対しては15重量部以下、より好ましくは0.1~9重量部以下が望ましい。

本発明に係るトナーには、負荷電特性を安定化するために、荷電制御剤を配合することも好ましい。その際トナーの色調に影響をあたえない無色または淡色の負荷電制御剤が好ましい。

本発明に使用されるキャリアとしては、例えば表面酸化または未酸化の鉄、ニッケル、銅、亜鉛、コバルト、マンガン、クロム、希土類等の金属及びそれらの合金または酸化物及びフェライトなどが使用できる。またその製造方法として特別な制約はない。

又、上記キャリアの表面を樹脂等で被覆する系は、前述のJ/B現像法において特に好ましい。その方法としては、樹脂等の被覆材を溶剤中に溶解もしくは懸濁せしめて塗布しキャリアに付着せしめる方法、単に粉体で混合する方法等、従来公知の方法がいずれも適用できる。

キャリア表面への固定物質としてはトナー材料により

異なるが、例えばポリテトラフルオロエチレン、モノクロロトリフルオロエチレン重合体、ポリフッ化ビニリデン、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、ジターシャーリーブチルサリチル酸の金属錯体、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリアシド、ポリビニルブチラール、ニグロシン、アミノアクリレート樹脂、塩基性染料及びそのレーキ、シリカ微粉末、アルミナ微粉末などを単独または複数で用いるのが適当であるが、必ずしもこれに制約されない。

上記化合物の処理量は、キャリアが前記条件を満足するよう適宜決定すれば良いが、一般には総量で本発明のキャリアに対し0.1~30重量% (好ましくは0.5~20重量%) が望ましい。

これらキャリアの平均粒径は20~100μ、好ましくは25~70μ、より好ましくは25~65μを有することが好ましい。

特に好ましい態様としては、Cu-Zn-Feの3元系のフェライトであり、その表面をフッ素系樹脂とスチレン系樹脂の如き樹脂の組み合せ、例えばポリフッ化ビニリデンとスチレン-メチルメタアクリレート樹脂；ポリテトラフルオロエチレンとスチレン-メチルメタアクリレート樹脂、フッ素系共重合体とスチレン系共重合体；などを90:10~20:80、好ましくは70:30~30:70の比率の混合物としたもので、0.01~5重量%、好ましくは0.1~1重量%コーティングし、250メッシュパス、350メッシュオンのキャリア粒子が70重量%以上ある上記平均粒径を有するコートフェライトキャリアであるものが挙げられる。該フッ素系共重合体としてはフッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体(10:90~90:10)が例示され、スチレン系共重合体としてはスチレン-アクリル酸2-エチルヘキシル(20:80~80:20)、スチレン-アクリル酸2-エチルヘキシン-メタクリル酸メチル(20

～60:5～30:10～50) が例示される。

上記コートフェライトキャリアは粒径分布がシャープであり、本発明のトナーに対し好ましい摩擦帶電性が得られ、さらに電子写真特性を向上させる効果がある。

本発明に係るトナーと混合して二成分現像剤を調製する場合、その混合比率は現像剤中のトナー濃度として、5.0重量%～15重量%、好ましくは6重量%～13重量%にすると通常良好な結果が得られる。トナー濃度が5.0重量%未満では画像濃度が低く実用不可となり、15重量%を超えるとカブリや機内飛散を増加せしめ、現像剤の耐用寿命を短める。

本発明に用いられる流動向上剤としては、着色剤含有樹脂粒子に添加することにより、流動性が添加前後を比較すると増加しうるものであれば、どのようなものでも使用可能である。

例えばフッ素系樹脂粉末、すなわちフッ化ビニリデン微粉末、ポリテトラフルオロエチレン微粉末など；または脂肪酸金属塩、すなわちステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸鉛など；または金属酸化物、すなわち酸化亜鉛粉末など；または微粉末シリカ、すなわち湿式製法シリカ、乾式製法シリカ、それらシリカにシランカップリング剤、チタンカップリング剤、シリコンオイルなどにより表面処理をほどこした処理シリカなどがある。

好ましい流動向上剤としては、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成された微粉体であり、いわゆる乾式法シリカまたはヒュームドシリカと称されるもので、従来公知の技術によって製造されるものである。

市販品としては、タラノックスク-500(タルコ社)、AEROSIL R-972(日本エアロジル社)などがある。

着色剤含有樹脂粒子への添加量としては、該樹脂粒子100重量部に対して0.01～10重量部、好ましくは0.1～5重量部である。0.01重量部以下では流動性向上に効果はなく、10重量部以上ではカブリや文字のにじみ、機内飛散を助長する。

以下、実施例をもって本発明を詳細に説明する。

(ポリエスチルバインダーの製造例-1)

ポリオキシプロピレン(2.5)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン5.0molを四つ口フラスコに入  
れ、  
40

れ攪拌器、コンデンサー、温度計、ガス導入管をセットし、マントルヒーター内に置く。反応容器内を窒素ガス置換した後、内容物を50～60℃になる様にした時点で、テレフタル酸3.0mol、C<sub>12</sub>のアルケニル基を置換したコハク酸(C<sub>16</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>)1.5mol、トリメリト酸0.35molを加える。

この混合物系を210℃に加熱攪拌する。反応水を除去しつつ、約5時間経過した後反応の終点を見るべく1時間毎に酸価測定によって反応を追跡する。酸価が約10.0になった時点で反応物を室温に冷却する。

(ポリエスチルバインダーの製造例-2)

製造例1と同様の方法に従いポリオキシプロピレン(2.5)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン3.4molとポリオキシエチレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン1.7molをフラスコに入れ、窒素置換及び50℃加熱を行なう。これにテレフタル酸2.3mol、C<sub>12</sub>のアルキル基で置換したコハク酸2.0mol、1、トリメリト酸0.6molを添加しこれら混合物を210℃に加熱攪拌し反応させ、反応終了後室温に冷却する。

(ポリエスチルバインダーの製造例-3)

製造例1と同様の方法に従い、ポリオキシプロピレン(2.5)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン4.8mol、グリセリン0.2molをフラスコに入れ、窒素置換及び50℃加熱を行なう。これにテレフタル酸1.2mol、グルタル酸1.0mol、C<sub>8</sub>のアルケニル基で置換したコハク酸2.5mol、ピロメリット酸0.3molを添加し、これらの混合物を210℃に加熱攪拌し反応させる。反応終了後室温に冷却する。

(ポリエスチルバインダーの製造例-4)

製造例1と同様の方法に従い、ポリオキシプロピレン(2.5)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン5.4molをフラスコに入れ窒素置換し50℃に加熱する。これにフマル酸4.8molを加え、これらの混合物を210℃に加熱攪拌し反応させる。反応終了後室温に冷却する。

実施例1

部は全て重量部を示す。

製造例1のポリエスチル樹脂100重量部に対して、下記の処方量の着色剤及び分散改良剤を用いてシアノカラートナーを得た。

製造例-1のポリエスチル樹脂	100.0部
C.I.ピグメントブルー15	6.0部
3,5-ジターシャリーブチル	
サリチル酸アルミニウム錯体	4.0部

その製造方法は、上記の各処方量を十分ヘンシェルミキサーにより予備混合を行い、2軸押出し混練機で溶融

50 混練し、冷却後ハンマーミルを用いて約1～2mm程度に粗粉碎し次いでエアージェット方式による微粉碎機で40

$\mu\text{m}$ 以下の粒径に微粉碎した。さらに得られた微粉碎物を分級して、粒度分布における体積平均径が4~15 $\mu\text{m}$ になるように選択し、流動向上剤としてヘキサメチルジシラザンで処理したシリカ微粉末を分級品100部に0.5部外添添加しシアンカラートナーとした。

また、このカラートナー8~12重量部に対しビニリデンフルオライド重合体とスチレン-メタクリル酸メチル(共重合重量比65:35)を40:60の重量比率で約0.35重量%コーティングした、Cu-Zn-Fe系フェライトキャリア(平均粒径48 $\mu\text{m}$ ; 250メッシュバス350メッシュオン79重量%: 真密度4.5g/cm<sup>3</sup>)を総量100重量部になるように混合し現像剤とした。現像剤濃度は10%にした。

第1図に示すOPC感光ドラムを有したカラー電子写真装置を用いて複写試験を行った。この時、定着装置10に用いられた定着ローラーは芯金上に1mmの厚みを有したHTVシリコンゴム層と、さらにその表層に70 $\mu\text{m}$ の厚みを有したシリコン樹脂層の2層構成とした。加圧ローラーは3mmのHTVシリコンゴムを用いた。

また、本発明の現像剤は、現像スリーブ上で現像剤規

制ブレードにより一定量の現像剤量となり、負荷電性静電潜像を有する感光ドラム1の対向部でJ/B現像法を使用した反転現像法により感光ドラム上に負荷電性トナーが転移するものである。本実施例においては、現像領域におけるスリーブと感光ドラムとの距離を450 $\mu\text{m}$ に設定した。

この方法を用い初期画像を得たが、色調は彩度のすぐれた、あざやかなものであった。

また、このトナーを、2枚のスライドガラス板の間にはさみ込み、上、下から熱を加えトナー薄膜をつくり、光学顕微鏡でこれを観察する(以後スライドガラス法とする。)と、微少な着色剤粒子が均一に分散されているのが判明した。

さらに2.0万枚の耐刷後でもカブリのないオリジナルを忠実に再現するシアン色画像が得られた。又、複写機内での搬送、現像剤濃度検知も良好で安定した画像濃度が得られた。2.0万枚の繰り返し複写でも、定着ローラーへのオフセットはまったく生じなかった。

#### 実施例2

製造例-2のポリエスチル樹脂	100.0部
C.I.ピグメントレッド122	5.0〃
C.I.ソルベントレッド49	0.5〃
3,5-ジターシャリーブチル	
サリチル酸クロム	4.0〃

上記処方で、実施例1と同様にし、マゼンタ画像を得た。得られたものは、画像濃度の高い、あざやかなマゼンタ色であった。次いで、耐久試験を行なったが、5.0万枚後でも定着ローラーへのトナーオフセットや、巻きつきもまったく発生せず、ガサツキのない良好な画像であった。

#### 実施例3

製造例-1のポリエスチル樹脂	100.0部
C.I.ピグメントブルー15	1.5〃
C.I.ピグメントレッド5	3.0〃
C.I.ピグメントイエロー17	1.0〃
3,5-ジターシャリーブチル	
サリチル酸亜鉛	4.0〃

上記の処方で他は実施例1と同様にし、ブラックトナーを得た。さらに、実施例1~3より得たシアン、マゼンタ、イエローの各カラートナーを用いて第一図のカラー電子写真装置よりマゼンタ、シアン、イエロー、ブラック

30 製造例3のポリエスチルバインダーにし、さらに着色剤をC.I.ピグメントイエロー17, 3.5部に変えた以外、実施例1と同様に試験をしたが、4.0万後でも定着ローラーへのオフセットはまったくなく、スライドガラス法による分散性もきわめて均一なものであった。

#### 実施例4

50 ンタ、イエローの各カラートナーを用いて第一図のカラー電子写真装置よりマゼンタ、シアン、イエロー、ブラック

ックの転写順でフルカラー複写を行った。この時の定着ローラーは芯金上に、1.5mmの厚みを有したLTVシリコンゴム層と、その表層に30μの厚みを持ったシリコン樹脂層の2層構成であり、加圧ローラーは、1.0mmのHTVシリコンゴムの上に10μ以下のフッ素樹脂の薄層を有している。

7万枚のフルカラー複写後も画像は初期と変わらない彩

製造例-2のポリエスチル樹脂	100.0部
C.I.ビグメントレッド57	3.0部

上記処方で、実施例1と同様に現像剤を調製し、試験したが、その画像は彩度の落ちた色再現性の悪いものであった。スライドガラス法によるとトナー中に凝集した着色剤塊がいくつも見られ分散性の悪いものであった。

また、耐久中に摩擦帶電能が低下することにより0.5万枚で機内飛散がひどく、低温低湿下ではキャリアとのチャージアップがはなはだしく、画像濃度がマクベス反射濃度計によると0.8以下と、かなり低いものとなつた。

#### 比較例2

実施例1において、パンイダーをスチレン-ブチルメタクリレート共重合体に変えさらに3,5-ジターシャリーブチルサリチル酸アルミの有無の2種の処方で、他は実施例1と同様にして、画像を得た。

スライドガラス法による分散性は、該化合物の有無によらず凝集物が数多く見られ、着色剤の分散の悪いものであった。シアン画像は彩度の低い、あざやかさに欠け

度の優れたカラーコピーが得られた。フルカラー複写の場合は、4色重ね合せの部分が画像上に多く存在し、定着ローラーに対しては単色カラーの複写の時よりもはるかにオフセット及び耐久性について負荷が大きくなるが、この試験では、7万枚後でも定着ローラーの耐オフセット性はほとんど初期と変らなかった。

#### 比較例1

100.0部
3.0部

るものであった。

#### 比較例3

定着ローラーを4.7mmのHTVシリコンゴムにし、加圧ローラーを1.5mmのLTVシリコンゴムの上にフッ素ラテックスをコーティングしたものを用い他は実施例4と同様に繰り返しフルカラー複写を行なったところわずか4.5千枚でオフセットが発生し、実用不可となった。

20 また定着ローラーは熱劣化を受け、芯金からのローラー材質が剥離が生じていた。

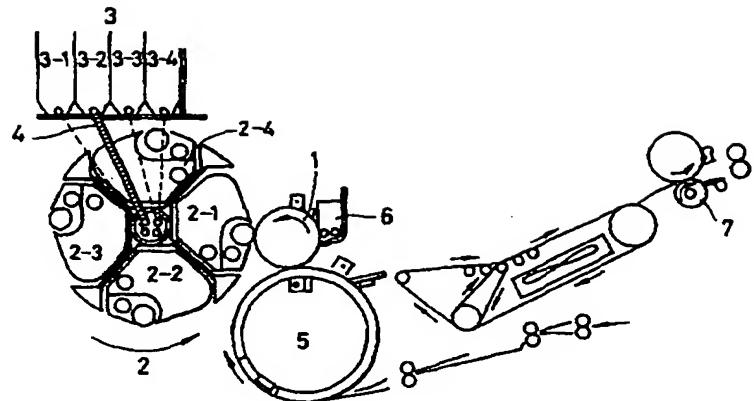
HTVシリコンゴムの耐熱限界以下の160°C前後の設定温度では定着画像は定着不十分の彩度の下がった光沢のとぼしいくすんだフルカラー画像であった。

このため、繰り返し複写耐久試験はほぼ実用的な画像の得られるように設定温度を210°Cで行なった。

#### 【図面の簡単な説明】

第1図は本発明のカラートナーが適用されるカラー電子写真複写機を概略的に示した断面図を示した図である。

【第1図】



- 1 --- 感光ドラム
- 2 --- 回転現像装置
- 3 --- 補給ホッパー
- 4 --- 補給ケーブル
- 5 --- 電写ドラム
- 6 --- トランナー
- 7 --- 定着装置

## フロントページの続き

(56)参考文献 特開 昭60-214368 (J P, A)  
 特開 昭60-214369 (J P, A)  
 特開 昭60-214370 (J P, A)  
 特開 昭61-177468 (J P, A)  
 特開 昭63-36264 (J P, A)  
 特開 昭63-36265 (J P, A)  
 特開 昭58-127938 (J P, A)  
 特開 昭58-211160 (J P, A)  
 特開 昭59-33460 (J P, A)  
 特開 昭62-70859 (J P, A)  
 特開 昭63-128363 (J P, A)  
 特開 昭59-9669 (J P, A)  
 特開 昭59-223455 (J P, A)  
 特開 昭62-226161 (J P, A)  
 特開 昭62-278569 (J P, A)  
 特開 昭62-982 (J P, A)  
 特開 昭62-127751 (J P, A)